

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-510548

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)11月24日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 151/00	J D H	7308-4 J	
C 0 8 F 8/00	M J B	7308-4 J	
	M J C	7308-4 J	
212/12	M J Y	7211-4 J	
220/18	M M C	7242-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-507054
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)2月12日
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)8月12日
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 0 1 1 5 3
(87) 国際公開番号	W O 9 2 / 1 3 9 0 1
(87) 国際公開日	平成4年(1992)8月20日
(31) 優先権主張番号	6 6 4 , 7 2 3
(32) 優先日	1991年2月12日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)
(31) 優先権主張番号	8 2 9 , 4 9 4
(32) 優先日	1992年2月7日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)

(71) 出願人	ランデック ラブズ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94025 メンロウ パーク ハイヴン ア ヴェニュー 3603
(72) 発明者	シュミット, エドワード イー アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94306 パロ アルト コロンビア スト リート 2344
(74) 代理人	弁理士 柳田 征史 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 温度帯特異性感圧接着剤組成物、および接着アセンブリ並びにその使用方法

(57) 【要約】

所定の温度内で粘着性であり、規定の温度範囲内で基体に製品を強く結合せしめるが、いずれの範囲外の温度では実質的に非粘着性である接着剤組成物を提供する。この接着剤組成物は、高分子感圧接着剤成分、および全体としての接着剤組成物が粘着性である温度範囲を規定する結晶性高分子を含有する。本発明はまた、粘着テープ、シート等のようなアセンブリ、ならびにその使用方法を提供する。

請求の範囲

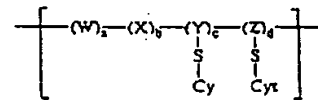
1. 最低温度と最大温度により限定された通常使用温度帯 (NUTZ) 内の温度で基体に製品を固定する温度帯特異性感圧接着剤 (TZS-PSA) 組成物であって、該組成物が、
 - (a) 約50重量%から約99重量%までの高分子感圧接着剤成分、および
 - (b) 該高分子感圧接着剤成分と部分的に混和性であり、少なくとも約20ジュール/gの融解熱を有する、約1重量%から約50重量%の、該高分子感圧接着剤成分と親密に混合される結晶性高分子からなり、
 前記NUTZが、TZS-PSAが少なくともある程度の脱粘着性を保持し、基体に結合しているときに接着性と耐薬性の両者を維持する温度範囲を包含することを特徴とする組成物。
2. 前記結晶性高分子が、約1,500 ダルトンと約25,000 ダルトンの間の分子量を有し、前記TZS-PSAと基体との間の結合強さが、前記組成物が前記最大温度より高い温度に暖められたときに減少するように選択されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 前記結晶性高分子が、前記TZS-PSAが前記最低温度より低い温度で実質的に非粘着性であるが、最低温度より高い温度に暖められたときに粘着性となり基体

を有する反復単位を含有する側鎖結晶化可能高分子であり、ここで、WとXはそれぞれ第1と第2の単量体単位であり、この単量体単位は隣接する分子部分に連結可能な分子部分であり、YとZは、いかなる分子部分または原子でもよいそれぞれ独立したバックボーン単量体単位であり、各Sは独立した連結基またはスペーサー単位であって必要に応じて存在し、CytとCyはそれぞれ独立して、それぞれのバックボーンに連結した結晶化可能部分であり、a、b、c、およびdは、W、X、YおよびZの分子量の合計の2倍と等しいかまたはそれより大きい分子量を与えるように十分なCytとCyが存在する条件で0から1,000までの範囲のそれぞれ独立した整数であり、前記高分子の分子量が約500,000 ダルトンより少ないことを特徴とする組成物。

8. 前記結晶性高分子が主鎖結晶化可能高分子であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
9. 前記NUTZが、前記TZS-PSAが人の皮膚の使用に適するようなものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
10. 約55重量%から約95重量%の高分子感圧接着剤成分と約5重量%から約15重量%の結晶性高分子からなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
11. 最低温度と最大温度により限定された通常使用温度帯 (NUTZ) 内の温度で基体に固定される接着性ア

センブリであるように選択されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 前記結晶性高分子が、約1,500 ダルトンと約25,000 ダルトンの間の分子量を有し、前記TZS-PSAが前記最低温度より低い温度で実質的に非粘着性であるが、最低温度より高い温度に暖められたときに粘着性となり基体に結合できるようになり、最大温度より高い温度に暖められたときに結合強さを失うように選択されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
5. 前記結晶性高分子が、前記TZS-PSAと該TZS-PSAが固定される基体との間の結合強さが前記組成物が前記最低温度より低い温度まで冷却されたときに減少するように選択されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
6. 前記結晶性高分子が約100,000 ダルトンから約900,000 ダルトンの範囲の分子量を有することを特徴とする請求の範囲第5項記載の組成物。
7. 前記結晶性高分子が、構造式



ッセンブリであって、前記組成物が、

- (a) 約50重量%から約99重量%までの高分子感圧接着剤成分、および
 - (b) 該高分子感圧接着剤成分と部分的に混和性であり、少なくとも約20ジュール/gの融解熱を有する、約1重量%から約50重量%の、該高分子感圧接着剤成分と親密に混合される結晶性高分子からなり、
- 前記NUTZが、TZS-PSAが少なくともある程度の脱粘着性を保持し、基体に結合しているときに接着性と耐薬性の両者を維持する温度範囲を包含することを特徴とする接着性アセンブリ。
12. 少なくとも約100 g/m²/日の透過度を有することを特徴とする請求の範囲第10項記載の接着性アセンブリ。
 13. 前記接着剤が少なくとも約500 g/m²/日の透過度を有することを特徴とする請求の範囲第10項記載の接着性アセンブリ。

温度帯特異性感圧接着剤組成物、
および接着アッセンブリ並びにその使用方法

産業上の利用分野

本発明は接着剤組成物に関し、さらに詳しくは、(1) 所定の温度範囲内で粘着性であり、(2) 重複することができるとそれより広い温度範囲内で基体に製品を強力に結合せしめるが、その範囲外の温度では結合した製品をその基体から容易に離れなく除去できる新たな接着剤組成物の群に関するものである。この新たな接着剤組成物はときどきここで、「温度帯特異性感圧接着剤」、または「TZS-PSA」と称し、そしてその接着剤組成物が(1) 粘着性であり、(2) 強力な接着結合を形成する組合せ、重複温度範囲は、ときどきここで「通常使用温度帯」、または「NUTZ」と称する。

本発明はまた、これらの接着剤組成物により配合されるテープ、シート等のような接着アッセンブリ、並びに様々な環境で接着剤組成物を使用する方法も包含する。

発明の背景

感圧接着剤(「PSA」)はよく知られており、様々な工業用途、消費者用途および医療用途に用いられている。感圧接着剤は、通常粘着性で、基体へ施されたときに瞬間

みまたは損傷なくして後に剥がさねばならない。これらの例と他の例の全てにおいて、過熱な化学製品、または特別の装置を必要とせず基体を損傷することなく、完全にそしてやさしく製品と接着剤を容易に除去することが望ましい。

人の肌を使用する接着剤の理想の性能特性は、特に困難で矛盾する技術を要求する。第一に、理想の医療接着剤は、使用部位の皮膚にまごまごすることなく素早く接着しなければならない。同時に、実際に目的の部位に施されるまで、明らかに他の物体に粘着すべきではない。接着剤は、必要な期間だけその結合を保持し、不注意な除去に対して抵抗すべきである。さらに、接着剤は、水分または多湿への露出により弱くなったり、破壊されるべきではない。最後に、傷口に保護を与えるため、また電極または他の装置の完全な配置を保持するために、接着剤は皮膚の動きに応じ、接着支持体から皮膚へ機械的負荷を移せるべきである。

本発明は、残留物または汚れを残すことなく基体から軽く剥離に剥がせ、いうまでもなく一方で所定の通常使用温度内では基体に極めて強力な結合を提供する、上述した検討を記載する。これらの温度帯特異性感圧接着剤組成物、またはTZS-PSAは、薄い被膜として基体の表面に施されたときに、(1) 所定の通常使用温度、またはNUTZより低い温度で非接着表面を示し、(2) NUTZ内の温度で粘着性となり基体に確實に付着し、(3) 所望の時に、T

接着を示すものとして特徴付けられている。アクリルエステルおよびメタクリルエステルホモ高分子または共重合体、ブチルゴムベースのシステム、シリコン、ウレタン、ビニルエステルおよびアミド、オレフィン共重合体材料、天然または合成ゴム等を含むPSAを製造するのに様々な高分子が使用されている。

典型的に、PSAの接着強さは、基体への適用後には等しいか、または時間の経過に連れ増大する。増大した接着強さは、ある期間に亘る増大した高分子流動または改良ぬれが原因であるか、または極性基体への水素結合、または共有またはイオン化学相互作用が原因である。増大した結合強さは永久の結合になり得る。

基体へ施した後に接着剤を除去することがしばしば望まれる。それは必ずしも軽く除去できるとは限らず、実際、現在の製品は、除去に著しい力を必要とする。ほとんどの場合において、基体上に接着剤を全く残さずにその基体から接着製品を除去することが最も望ましい。例えば、医療作業中に、燃焼しない部分を遮蔽するためにテープを基体に施し、燃焼完了後に接着剤を全く残留させないようにテープを除去しなければならない。除去が完全でやさしいことが望ましい。そして、敏感な膜紙をPSAにより施し、将来には剥がす。人の肌に施される接着剤、例えばバンドエイド™、包帯、皮膚貫通(transdermal)薬品デリバリー装置、または監視電極または刺激電極は、痛

ZS-PSAの温度をNUTZより外の温度に移すことにより容易に離れなく除去できる。「製品」という用語は、実質的にあらゆる物体、例えば、包帯、医療装置、ラベル等を意味する。

それゆえ、本発明は、ここに得られた新たな接着剤組成物が、製品がNUTZ内で必要な期間だけ適性位置にとどまることを保証して、製品をしっかりと基体上の適性位置に張り付けられるという発見に基づくものである。本発明においてはまた、最小限の力で、破壊することなく、必要に応じて製品を除去できる。使用する組成物により、基体からの接着製品の除去は、NUTZより高い温度まで加熱することにより、またはNUTZより低い温度まで冷却することにより、行なわれる。

従 来 技 術

高分子科学および工学の百科事典、13巻(ニューヨーク: ジョンウィリー&サンズ、1988)、145-368頁のS. C. テミン、および感圧接着技術の手引き、ドナタス サクス版(ニューヨーク: バン ノストランド ラインホルド社、1982)の両者は、医療と他の接着剤の広範囲の概要を提供している。A. H. ランドロック、接着剤技術手引き、(パークリッジ、ニュージャージー: ノイズ出版、1985)、154-158頁、およびT. フラナガン、接着結合の手引きにおける「ホットメルト接着剤」、C. V. カグル(ニューヨーク: マックグロウヒル、1982)、8-1から8-17頁は、

ホットメルト接着剤、すなわち溶融 として基体に施され、固化して冷却により結合する接着剤について記載している。

ナップの米国特許第3,284,423号は、溶液中で貯蔵安定であることが要求されるが被膜され加熱せしめられたときに容易に硬化せしめられる感圧接着剤共重合体について記載している。この共重合体は、アクリル酸エステル、低アルキルアクリレート(1-8炭素、好ましくは1-4炭素)、アクリル酸およびグリシジルアクリレートまたはメタクリレート)からなる。

サモアの米国特許第3,299,010号は、様々な接着剤組成物について記載しており、そのいくつかはC-12からC-24炭留物を含有している。この特許は、高級アルキル炭留物は結晶化度を避けるために分岐していなければならないことを教示している。その組成物のいくつかは、アクリルアミドまたは他の活性基を含有しており、湿った皮膚への接着の請求項が作成されている。

デイビスらの米国特許第3,595,195号は、良好な粘着性を示すが基体から容易に除去可能である感圧アミン含有接着剤について記載している。

ビードの米国特許第3,635,754号は、融点より少なくとも15度高く加熱することにより活性化せしめられ、冷却後に、予期不可能な長期に亘り粘着性である、一時的感圧ポリオレフィンベースの接着剤について記載している。

ガスらの米国特許第3,690,937号は、ジアルキルフマレ

ール、およびポリエステルポリオールを含有するコポリエステル組成物について記載している。生成したコポリエステルは、ホットメルト接着剤として有用であると述べられている。この組成物の接着は明らかに暖めると増大する。

ジョンフェルドの米国特許第4,140,115号は、最小限の皮膚の損傷で皮膚から容易に除去できるといわれる改良感圧接着剤組成物について述べている。この改良接着剤組成物は、吸水性である、4-20重量%の未反応ポリオールを含有する。

サックオブらの米国特許第4,181,819号はまた、除去を促進するといわれる接着剤添加剤について述べている。この添加剤は、例えば、請求項1中のセットアウト(set out)としてポリシロキサンを含有する。

ゲリンらの米国特許第4,152,189号は、ポリアクリルホットメルト接着剤について記載しており、ここでその組成物を暖めると接着度が増大する。

パリンスの米国特許第4,335,028号は、剥離に対する抵抗が減少した感圧接着剤組成物について記載している。この接着剤は、所望の剥離粘着力を達成するといわれる弾性部分を含有する。この組成物の弾性面分は、ゴム、好ましくは天然ゴム、および選択したオレフィンター高分子からなる。

ハラカワの米国特許第4,351,222号は、ポリオレフィンベースで粘着付与剤を含有する融解結合可能層と、難燃性

ートから配合した感圧接着剤に関する。

コサからの米国特許第3,838,079号は、アルキルアクリレート(1-20C)および無水マレイン酸から調製した共重合体樹脂について記載している。

シルバーらの米国特許第3,922,484号は、基体から明らかに「きれいに」除去される接着テープについて記載している。改良点は、88-98重量部の少なくとも1つの末端不飽和ビニル単量体、0.2-5重量部の少なくとも1つの乳化剤単量体、および0-10重量部の少なくとも1つの双性イオン単量体からなる単量体の新たな組合せを使用することにあると述べられている。末端不飽和ビニル単量体は非第3アルキルアクリレートである。

ロバートソンらの米国特許第3,935,838号は、モノアルキニルアレーン高分子ブロックと異性共役ジエンブロックを含有するブロック共重合体のホットメルトを形成することからなる感圧接着剤組成物の製造方法について記載している。油がその組成物に含まれ、剥離粘着力および保持力不良度を減少させている。

チアングの米国特許第3,958,223号は、テープ、フィルム等のような接着デバイスを形成するのに有用なホットメルト接着剤について記載しており、ここでその組成物の接着性は暖めると増大する。

ジョーゴディスらの米国特許第3,975,323号は、芳香族ジカルボン酸、ダイマー酸、およびC₁₀からC₁₈のグリコ

シートとの間に挟まれた隣接ポリオレフィン層からなる融解結合可能シートについて記載している。

タケモトらの米国特許第4,487,872号は、容易に除去でき再付着できるといわれる組成物について記載している。その接着剤は、カルボキシル酸性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、高分子ポリエステル可塑剤、およびハロオルガノリン(halo-organophosphorus)可塑剤を含有する。通常の使用温度での所望の接着結合強さは、ハロオルガノリン可塑剤およびポリエステルとビニル単量体含有共重合体との組合せの相対量を調整することにより制御されることが述べられている。

デイビスの米国特許第4,728,572号は、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、低軟化点高融点防炎樹脂および防炎剤の金属塩を含有するホットメルト接着剤組成物について記載している。材料の組合せは、様々な基体への接着を促進せしめるといわれるが、所望のときに明らかに容易にきれいに基体から除去できる製品を提供する。その組合せは、所望の「きれいな除去」特性を有する接着剤組成物を提供する低軟化点樹脂であるように思われる。また、この特許の請求項は特に紙ラベルに関している。

サンらの米国特許第4,782,881号および第4,879,178号は、アクリルベースの共重合体からなるホットメルト接着剤について記載している。この組成物のアクリル共重合体の1つは、低ガラス転移温度T_gを有するが、一方で他の

ものは高T_gを有すると述べられている。

ファーガンの米国特許第4,783,154号は、明らかに表面から容易に除去できる接着シート材料について記載している。この接着剤組成物は、粘着性低圧接着剤、ワックス、水および乳化剤を含有する。ワックスは明らかに、容易に除去できる能力を組成物に提供する。

発明者のダールキストおよびゼンクの英国特許第870,022号は、低圧接着テープ上の低粘着基調としての、オクタデシルアクリレート、アクリロニトリル、エチルアクリレートおよびアクリル酸の共重合体の使用を教示している。

PCT公開公報第W O 84/05837号は、アクリレートに加えてポリアルキレンオキシド単量体を含有する共重合体の使用を教示している。ポリオキシアルキレン部分は、接着剤組成物に疎水性挙動を与え、それゆえ湿った皮膚への接着を促進せしめると述べられている。

欧州特許出願第062862号は、ニトログリセリンの接着担体として用いられた共重合体中の単量体ドデシルメタクリレートの使用について記載している。少量の他のモノマー（アクリル酸および短鎖アクリレート）が反応混合物に加えられ、共重合体の特性を改善している。

日本国特許出願公開公報第1240589号は、痛みや皮膚の損傷を生じることなく皮膚から剥がせる接着テープについて記載している。接着剤は紫外線により硬化せしめられ、シアヌレート化合物またはイソシアヌレート化合物を含有

するアクリル接着剤組成物から形成される。

日本国特許出願公開公報第53039014号および第54003906号は、痛みを伴わずに皮膚から剥がすことのできる熱可塑性接着剤組成物について記載している。この組成物は、スチレン、メチルスチレンまたは70℃より高いガラス転移温度T_gを有する他のビニル高分子を含有する。この接着剤組成物はまたブタジエン、イソプレンまたは他の共役ジエン化合物を含有する。

日本国特許出願公開公報第59083771号は、暖めることにより粘着性を失うと述べられている接着剤組成物について記載している。この組成物はゴム成分とレゾール型フェノール樹脂を含有する。

以下の参考文献も特に興味結晶化可能高分子に関する：高分子科学ジャーナル：巨大分子レビューB：117（1974）および高分子科学ジャーナル：高分子化学版19：1871-1873（1981）。

1991年10月3日に発行されたPCT公開公報は、皮膚温では粘着性であるが、室温ではあまり粘着性ではないかまたは全く粘着性ではない接着剤を有し、特定の温度域を有する基体からなる医療デバイスについて言及している。同様の医療接着デバイスがW O 91/14481に開示されている。これらのPCT公開公報の両者の開示は、それらが特定の支持層、接着剤および使用方法並びに製造を含むような発明を開示する点でここに参考文献として包含する。

たわみ性高分子フィルム材料もまた欧州特許公開公報第0107915号および第0147119号並びにPCT/G B 91/00498号に記載されているように知られている。それらの参考文献は、本発明と関連して支持材料として用いられる特定の温度域の材料について記載している。人の皮膚に貼して一致する温度域を有するフィルム材料が最も好ましい。

発明の詳細な説明

本発明は、通常使用温度域において接着、結合、たわみ性、および弾性の優れた4つの約合いを示すように作られる特有の低圧接着剤組成物を提供する。さらに、本発明の接着剤は、通常使用範囲より低いおよび/または高い温度においてそれら特性が鋭い不均衡を経るように作られる。示される不均衡により、新たな接着剤組成物は、結合力を失うことなく基体に対する接着特性を選択的に失うことができる。NUTZの外側の温度で粘着性を失うが結合力を保持することにより、接着剤組成物により基体に結合した製品が分離せしめた基体上に接着剤を残置させることなくそこから除去せしめられる。

これらの低圧接着剤は著しい力を必要とせず基体から除去されるがNUTZ内で用いられる場合には通常の結合強さ特性を示すという事実から生じる上述した特性は、これらの特有の組成物の重要な用途を提案している。そのような特性は、ある期間に亘り皮膚に張り付けられ、次いで好ましくは皮膚や髪への損傷または損傷なくして除去される

医療製品に特に魅力的である。

本発明において、接着剤組成物は、接着剤の通常使用温度域（NUTZ）内の温度で基体に製品を張り付けるために提供され、NUTZは通常使用温度の間の最低温度と最高温度により規定され、組成物は、接着剤組成物がNUTZ内の温度で粘着性であるように：

(a) 約50重量%から約99重量%の高分子低圧接着剤成分、および

(b) 該高分子低圧接着剤成分と部分的に混和性であり少なくとも約20ジュール/gの融解熱を有する、約1重量%から約50重量%の、前記高分子低圧接着剤と親密に混合される結晶性高分子からなる。実施態様により、この組成物は、NUTZより低い温度で低い粘着値を、NUTZより高い温度で低い粘着値を、または両方で低い粘着値を示す。

また本発明において、上記のように定義したNUTZ内の温度で基体に張り付けられる接着アセンブリを提供し、ここでアセンブリ自身が、上述したように、約50重量%から約99重量%の高分子低圧接着剤成分、および親密に混合される、約1重量%から約50重量%の結晶性高分子からなる温度帯特性低圧接着剤成分（TZS-PSA）で被覆した表面を有する本体部材であり、ここに詳細を議論する。

さらに本発明において、本発明は、特に医療用途に適し

た、すなわち皮膚への接着に有用な接着アセンブリに関する。皮膚への接着のための接着アセンブリは好ましくは、約 100 g/m^2 /日より大きな皮膚と一致する透過度 (「MVTTR」) を有する (約 37°C および 100% から 10% の相対湿度差で測定した)。

さらにまた本発明において、NUTZ内の温度で基体の表面に製品を張り付ける方法を提供し、ここでこの方法は、選択した製品と基体表面との間に、約50重量%から約99重量%の高分子感圧接着剤成分、および親密に混合される、本発明による、約1重量%から約50重量%の結晶性高分子からなる温度特異性感圧接着剤組成物を挿入することからなる。

また本発明において、高分子接着剤組成物を特定のNUTZ内またはそれより高いときのみには粘着性とし、それより低いときには非粘着性とする方法を提供し、ここでこれらの方法は高分子接着剤組成物中に、本発明による、約1重量%から約50重量%の結晶性高分子を含有せしめることからなる。

図面の簡単な説明

第1図および第2図は、本発明の接着剤組成物の温度感動作動を示すものであり、実施例40に詳細を記載する。

本発明の実施形態

定義および用語

本発明の接着剤組成物、アセンブリおよび方法を詳細

ある。接着フィルム被覆の粘着は、特に被覆が約0.005インチ未満の厚さである場合に、その厚さに影響を受ける。一般的に、粘着は、直接厚さにつれて増加する。TRBT試験決定法により得られた接着被覆の標準化値特性は、「粘着性」、「やや粘着性」および「実質的に非粘着性」と記載される。ここに使用されているこれらの用語は、それぞれ次の近似値に関連するように意図するものである：(1) 約 10^{-2} cm^{-2} より大きな粘着値；(2) 約 10^{-2} cm^{-2} から 10^{-3} cm^{-2} の範囲の粘着値；および(3) 約 10^{-3} cm^{-2} のまたはそれより低い粘着値 (前述したTRBT法により測定した全ての粘着値)。

接着被覆製品とこれが張り付けられた基体との間の「結合強さ」という用語は、それらの成分を分離するのに必要な力として定義される。ここに使用する「実質的な非結合」という用語は、上述した成分を分離するのに力が必要な場合でも非常に小さいことを意味するのを意図する。

ここに用いている「剥離」という用語は、接着被覆製品とこれが結合せしめられた基体との間の結合強さを定義することを意図するものであり、ここでこれらの成分は別記しない限り12インチ/分の速度で分離され、分離成分の角度は約 180° である。接着フィルム被覆の剥離強さはまた、特に被覆が0.001インチ未満厚である場合に、厚さにより影響される。(この点に関して、有意義な評価と比較をするために、全ての被覆を1.8ミルと1.8ミルの間の最終乾

に記載する前に、本発明は、特定の接着剤成分、すなわち、特定の感圧接着高分子成分または特定の結晶性高分子に限定されず、もちろんそれらは変更できることが理解される。本発明の範囲は、請求の範囲のみによって定義されるので、ここに使用する用語は、特定の実施形態のみを記載することを目的としたものであり、制限を意図するものではないもまた理解されよう。

この明細書および請求の範囲に使用されているように、文脈に明確に別記しないかぎり、単数形は複数の対照も含むことも注意しなければならない。それゆえ、例えば、側鎖結晶化可能高分子を指すことは、そのような高分子の統計上の混合物を含む。

ここに使用する「粘着」という用語は、ある接着剤組成物の粘着特性を示すことを意図するものである。粘着は一般的に、親指試験と称されることにより決定され、ここで、親指は、表面が粘着性であると考えられる表面と素早く可逆的な接触をする。試験および材料のアメリカ協会によりD3121と称され、および感圧テープ協会によりPSTC-6 (改訂B/B5、ここに参照文献として包含する) と称されるタックローリングボール試験 (TRBT) はまた、広域の温度に亘り正確で再現可能にタックを測定するのに理想的に適している。この試験は、以下の本発明の実施部門において詳細に記載されている。

「粘着」および「粘着性」という用語は、質的なことで

量厚とする。)

ここで使用する「感圧」という用語は、溶媒不含有形状で、使用温度において積極的に永久に粘着性であり、指または手の圧力以上を必要とすることなく接触だけで様々な異なる表面にしっかりと接着する接着剤の明確な範疇を定義する。そのような接着剤は、上述のように定義した、接着、結合、たわみ性、および弾性の4つの約合により特徴付けられ、それゆえ、いくつかを有するが、これら全てを有さない様々な他の製品とは区別される。本発明のTZS-PSAで作成した製品は、その特異的な温度帯内のみでPSA特性を示す。

「接着」および「凝集」という用語は、以下のように使用される。接着は、接着剤と基体との間の凝集強さとして定義される「接着凝集強さ」により基体上に製品を張り付けるのに必要である。凝集は、製品が結合している基体から製品を除去するときに、接着層が分離したりまたは分断するのを避けるために必要な反対力である。接着強さと凝集強さの両者は、結合した基体と基体との間の合体を保持するのに必要である。一般的に、製品が除去されたときに接着剤が全く残らないように、凝集強さは接着強さよりも大きい。

ここに使用している「融点」または「一次転移温度」という用語により、平衡過程により、最初は整列して配列していた高分子のある部分が、乱れるようになる温度を意味

する。融解が著しく生じるのが好ましく、すなわち、約10度より少なく、好ましくは約5度未満の比較的狭い温度範囲に亘り、融解が著しく生じるのが好ましい。

上記のごとく説明したように、「通常使用温度帯」またはNUTZにより、位置と広さが、結晶性高分子の量と特性並びにTZS-PSA中に含まれる感圧性接着剤成分の量と特性のような因子により決定される温度範囲を意味し、TZS-PSAが(1)少なくともいくつかの粘着性を保持し、(2)基体に強く結合して接着剤強さと凝集強さの両者を保持する温度範囲を包含する。本発明の接着剤組成物は、使用する特定の結晶性高分子により規定されるNUTZの少なくとも一部内で粘着性である。通常使用温度帯は変化し、成分を変更し、所望の方法において成分を配合することにより変化せしめられる。生成した配合物は、本発明の接着剤が：(1)組成物が施されるのに十分な粘着性を有し、すなわち、組成物が最初に粘着であり、；そして(2)組成物が2つの物体の間に固定結合を形成するように十分な結合強さを有する範囲内である通常使用温度帯を有する。適応する目的に十分な粘着性となる組成物の温度範囲と、十分な結合強さとなる組成物の温度範囲は、必要ではないが同一で有り得る。通常使用温度帯は所定の組成物について両者の範囲を包含する。したがって、所定の組成物は、最初に適用のための粘着性を保持するよりも広い範囲に亘り(特に低い温度にて)結合強さを保持し、通常使用温度帯

付けられる(それゆえ、少なくとも部分的に共結晶化を伴う)。

「多孔性表面」という用語により、顕密な接触となる粘弾性接着剤組成物の部分がかかなり貫通する数多くの十分な孔と割れ目を有するものを意味する。多孔性表面の例としては、紙、木、タイベック®シートおよび皮膚が挙げられる。

「非多孔性表面」という用語により、顕密な接触となる粘弾性接着剤組成物の部分がかかなり貫通する孔と割れ目がほとんどないものを意味する。非多孔性表面の例としては、ガラス、プラスチック、金属およびエナメル被膜が挙げられる。

ここに使用する「高分子」という用語は、オリゴマー材料と高分子材料の両者、すなわち、2つ以上の単量体単位からなる化合物を含むことを意図する。

ここに使用する「皮膚」という用語は、生きている人または動物の皮膚または粘膜組織を包含することを意図する。

本発明のTZS-PSA

それゆえ、本発明は、ある物理特性と化学特性を有する結晶性高分子と高分子感圧接着剤成分との親密な混合物により、接着性が温度制御運動性を有する接着性組成物が生じるという発見を前提とするものである。すなわち、特定の融点または一次転移温度を有する、部分的混和性、相分離結晶性高分子の接着剤組成物中への包含は、この組成物

は、両者の範囲、すなわち、(1)粘着性のための範囲および(2)結合のための範囲を包含する。本発明の接着剤組成物は一般的に、120度を超えてまたは-10度より低く広がる通常使用温度帯は有さず、より一般的にはその範囲内の狭い使用温度帯を有し、その範囲と範囲の位置は、組成範囲内で成分の量と種類を調節することにより調整される。

高分子感圧接着剤成分と結晶性高分子との間の物理的な関係を記述するためにここに使用した「親密な混合物」は、組成物中の2種類の高分子成分の完全で広がった物理結合を意味することを意図するものである。それゆえ2つの高分子成分の「親密な混合」は、混合高分子の3次元物理ネットワークを作り出す。

本発明の接着剤組成物を与えるようにともに混合せしめられたときに、ここに2つの成分の状態を記述するために用いた「部分的に混和性」という用語は、少なくとも混合物の一部が、両方の成分が存在する1つの相を有することを意味するために従来の意味で用いた。他の相が存在してもよい。結晶性高分子の融点または一次転移温度より高い温度での2つの成分の部分的な混和性は、通常の溶媒における共溶解性または接着混合物でつくられた加熱フィルムの透明性により証拠付けられる(極端に透明なフィルムはほとんど完全に混和性であることを示す)。結晶性高分子の融点または一次転移温度より低い温度での2つの成分の部分的な混和性は、混合物での転移温度の降下により証拠

が粘着性である特定の温度範囲、またはNUTZをつくりだし、結晶性高分子の融点または転移温度はその範囲内にある。非多孔性基体に関して、新たな接着剤組成物により基体に結合せしめた製品は、NUTZより低い温度に冷却することにより除去できる。低分子量結晶性高分子を用いる場合、すなわち、約25,000ダルトンより低い分子量を有する結晶性高分子を用いる場合、NUTZより低い温度に冷却するか、またはNUTZより高い温度に加熱することにより製品を除去できる。多孔性基体に関して、顕密に接触している粘弾性接着剤組成物の基体中に著しい貫通を避けるために、組成物が少しではあるが十分な程度まで硬化(架橋)しているのでなければ、新たな接着剤組成物で基体に結合せしめた製品はNUTZより低い温度に冷却しても除去できない。それゆえ、低分子量の結晶性高分子、すなわち、約25,000ダルトンより小さい分子量を有する結晶性高分子を用いた硬化組成物を使用する場合、NUTZより低い温度まで冷却するか、またはNUTZより高い温度に加熱するかのいずれかにより、製品を除去できる。

本発明の組成物の高分子感圧接着剤成分は、溶媒含有形態において、積極的に永久に粘着性であり、上述したように接触だけで異なる様々な表面にしっかりと密着するあらゆるPSAである。この高分子感圧接着剤成分は、ときにはここに本発明の接着剤組成物の「大部分」の成分と称され、この成分は、結晶性高分子と有寄な方法で反応、ま

たは相互作用しないようなものでなければならない。本発明の成分の大部分の成分として有用な圧着剤の例としては、以下に限定されるものではないが：天然ゴム接着剤；スチレン／ブタジエンラテックスペース接着剤；A-B-Aブロック共重合体型の熱可塑性ゴム（Aは熱可塑性ポリスチレン末端ブロックを示し、Bはポリイソブレン、ポリブタジエンまたはポリ（エチレン／ブチレン）のゴム中間ブロックを示す）；アセチルゴム；ポリイソブチレン；ポリアクリレートおよび酢酸ビニル／アクリルエステル共重合体のようなアクリル接着剤；ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、およびポリビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテルの共重合体が挙げられる。このP S A成分は、高分子または高分子の簡単な混合物であるか、または可塑剤、粘着付与剤、フィラ、安定剤等を含有する高分子組成物である。本発明の接着剤組成物の大部分の成分は、約50重量%から約99重量%の接着混合物、好ましくは約85重量%から約95重量%、より好ましくは約70重量%から約90重量%、最も好ましくは約70重量%から約80重量%を占めることが好ましい。

この高分子成分は、P S Aの特性が使用する特定の高温、またはそれよりやや低い温度で現れるのであれば、それらの特性全てを示す必要はない。その成分は、室温で非接着性弾性、ガラス質または結晶性特性を示し、さらに暖めると粘着性で接着性となる。非P S AからP S A材料

料への転移は、融点、または本発明の結晶性高分子の1つの存在によるような固有の材料の特性がきっかけとなる。

ここに大部分の成分としてもちいらるこれらの「P S A前駆体」に重要であると考えられる主な要因は、従来のP S Aと同一である、すなわち、成型工程または形成工程における高度の相溶性、および結晶性高分子に関する相分離する能力並びに結晶性高分子とのいくぶんの共結晶化する能力である。加えて、これらのP S A前駆体は、昇温使用温度帯（E U T Z）内で流動抵抗を示さなければならない。流動抵抗は、共有またはイオン架橋、ブロック共重合体の含有、強い水素結合、高分子鎖の絡み合い、高ガラス転移モノマーの使用、および他の既知の方法により達成される。

大部分の成分が、結晶性高分子成分と結合せしめられてP S A材料となるようなものである場合、結晶性高分子成分は、融点または一次転移温度より低いときには、強く非粘着性のP S A前駆体へは全くまたはほとんど影響しない。しかしながら、結晶性高分子成分は溶解すると、流動抵抗を低下させることなくP S A前駆体を粘着性にするP S A前駆体の効果的な可塑剤として作用する。

大部分の成分が、融点より高い温度への加熱によるように、固有の材料の特性を引き起こすことによりP S A材料となるようなものである場合、一般的にP S A前駆体が、結晶性高分子の融点より数度低い温度でこの転移を成し遂

げることが望ましい。E U T Zにある結晶性高分子と溶解P S A前駆体の組合せは、その温度で強い接着剤であるように十分な結合強さを示さなければならない。E U T Zより高い場合には、結晶性高分子成分は溶解し、凝集結合強さを大きく減少することなく、接着結合強さを減少せしめる。それゆえ、接着剤は所望であれば容易にそしてきれいに除去される。

例えば、エルバックス® 240、他のポリオレフィンベースの接着剤、ポリスチレン等のような材料は、通常室温では粘着性ではなく、一般的にP S Aとは見做されない。実際、それらの材料は、個々の特性により、結晶性高分子かまたはガラス質高分子である。しかしながら、それら結晶性融点またはガラス転移温度を超えた場合、それら高分子は粘着性のP S A材料になる。具体的には、部分的に溶解したエルバックス® 240の温度が約88℃より高い温度まで上昇せしめられ、その融点を超えた場合、室温での従来のP S Aのように、表面をぬらすほど十分に高分子が融解する。この昇温において使用する場合、融解成分内には十分な凝集強さがあるので、製品は基体に確實に結合せしめられる。しかしながら、その製品を基体から除去する場合には、接着剤の多くは基体の表面に残りそうである。以下に詳細に記載される結晶性高分子（その融点または一次転移温度は約70℃である）がP S A前駆体と混合される場合、N U T Zよりさらに高い温度に融解接着剤組成物を

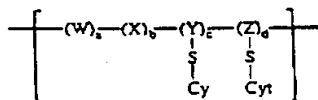
加熱すると、結合基体上に接着剤を少ししか、または全く残さない、きれいな結合の失敗となる。

あるいは、例えば、ジビニルベンゼンを用いて軽く架橋せしめたポリスチレンの試料を加熱した場合、100℃のガラス転移温度より高い温度では移動性となり、そのような昇温では圧着接着剤の特性を有する。次いで120℃の融点を有する本発明の結晶性高分子をポリスチレン中に含有せしめた場合、この組合せは、P S Aの接着強さが、110℃での接着剤融解強度と比較して120℃より高い温度では実質的に減少する点で本発明のT Z S-P S Aとして作用する。

親密に大部分の成分と混合した結晶性高分子は、部分的に既和性であり、結晶性高分子の融点または一次転移温度より低い温度では相分離する。結晶性高分子は、約1重量%から約50重量%、好ましくは約5重量%から約35重量%、より好ましくは約10重量%から約30重量%、そして最も好ましくは約20重量%から約30重量%の接着混合物を含む。この接着剤組成物中に所望の結晶性高分子の量は、いくつかの要因に依存する。ある系においては、ほとんど結晶性高分子を必要としない。例えば、アクリレート高分子が用いられる場合、0.5重量%から1重量%の高分子しか必要としない。添加剤もまた必要とする結晶性高分子の量に影響する。例えば、ポリブテンのような可塑剤または粘着付与剤を含有すると、必要とする結晶性高分子の量を減少で

きる。

典型的に結晶性高分子は、組成物のNUTZを規定する融点または一次転移温度を有し、その融点または一次転移温度はNUTZの最低温度と最高温度の間にある。結晶性高分子は、側鎖結晶化可能(「SCC」)高分子または主鎖結晶化可能(「MCC」)高分子のいずれかであり、前者の群が好ましい。本発明に関して最も好ましい側鎖結晶化可能高分子は、下記の化学式の構造を有する反復単位を含有し、



ここで、WとXはそれぞれ第1と第2の単量体単位であり、その単量体単位は隣接する分子部分に連結可能(すなわち、重合可能)な分子部分であり、YとZは、いかなる分子部分または原子でもよいそれぞれ独立したバックボーン単量体単位であり、各Sは独立した連結基またはスペーサー単位であって必要に応じて存在し、CytとCytはそれぞれ独立して、バックボーンに直接またはスペーサー単位を介して連結した結晶化可能部分であり、a、b、c、およびdは、W、X、YおよびZの分子量の合計の2倍と等しい

の既知のイオン塩対)で有り得る。側鎖(CytおよびCyt並びに任意に存在するSにより示される)は、脂肪族または芳香族または少なくとも10の炭素原子の脂肪族側鎖、少なくとも5の炭素原子のフッ化脂肪族側鎖、およびアルキルが8から24の炭素原子であるp-アルカリスチレン側鎖の組合せであってもよい。

各側鎖部分の長さは、アクリレート、メタクリレート、ビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルエーテルおよびアルファオレフィンの場合、側鎖間の距離の通常5倍より長い。ブタジエンとのフルオロアクリレート交互共重合体の極端な場合、側鎖は枝間の距離の長さが2倍程度である。いかなる場合においても、側鎖単位は高分子の50容積%より多くを構成し、好ましくは85容積%より多くを構成する。側鎖高分子に加えられるモノマーは通常、結晶化度に関与に影響する。通常10から25容積%までの、少量の様々なモノマーが許容される。少量のモノマー、例えば、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、無水マレイン酸、アミノ酸の単量体等のような環状部位単量体を加えることが好ましい場合もある。

上述した範囲内の側鎖結晶化可能単量体の例は、高分子科学ジャーナル10: 3347 (1972) ; 高分子科学ジャーナル10: 1857 (1972) ; 高分子科学ジャーナル9: 3367 (1971) ; 高分子科学ジャーナル9: 3349 (1971) ; 高分子科学ジャーナル9: 1855 (1971) ; J. A. C. S. 75: 6240

かまたはそれより大きい分子量を与えるように十分なCytとCytが存在する条件で0から1,000までの範囲のそれぞれ独立した整数であり、さらにその高分子が少なくとも約20ジュール/グラムの融解熱(ΔH_f)を有する。炭酸のa、b、cおよびdが1より大きい場合、単量体単位W、X、YおよびXは反復単位かまたは異なる単量体単位の混合物である。例えば、aが100である場合、Wは、5:5:2:5:83の比率のステレン、アクリル酸、メチルステレンおよびヘキサデシルアクリレートで有り得る。それゆえ、W、X、YおよびXのいかなる単量体単位も重合可能単量体の混合物で有り得る。

本発明の接着剤組成物は必要に応じて調整している。架橋は、既知の技術、例えば、架橋剤、加熱、照射等を用いて行なえる。架橋接着剤組成物は、多孔性基体へ製品を結合せしめる場合に特に好ましく、結合製品はNUTZより低い温度に冷却することにより除去できる。

高分子のバックボーン(W、X、YおよびXにより示される)は、いかなる有機構造(脂肪族または芳香族炭化水素、エステル、エーテル、アミド等)または無機構造(硫酸塩、ホスファジン、シリコン等)であってもよい。スペーサー連結は、いかなる適切な有機または無機単位、例えば、エステル、アミド炭化水素、フェニル、エーテル、または無機塩(例えば、カルボキシアルキルアンモニウム、またはスルホニウムまたはホスホニウムイオン対または他

(1954) ; 高分子科学ジャーナル7: 3053 (1969) ; 高分子科学ジャーナル17: 991 (1985)に記載されているアクリレート、フルオロアクリレート、メタクリレートおよびビニルエステル高分子、対応アクリルアミド、置換アクリルアミドおよびマレイミド高分子(高分子科学ジャーナル、高分子物理学版18: 2197 (1980)) ; 高分子科学ジャーナル: 巨大分子レビュー8: 117-252 (1974)、および巨大分子13: 12 (1980)に記載されているようなポリ(アルファオレフィン)高分子、巨大分子13: 15 (1980)に記載されているようなポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルエチレンオキシド、高分子科学USSR 21: 241 (1979)、巨大分子18: 2141 (1985)に記載されているようなアルキルホスファゼン高分子、ポリアミノ酸、巨大分子12: 94 (1979)に記載されているようなポリイソシアネート、アミン含有単量体またはアルコール含有単量体と長鎖アルキルイソシアネート、ポリエステルおよびポリエーテルとを反応せしめることにより作成したポリウレタン、巨大分子19: 511 (1985)に記載されているようなポリシロキサンおよびポリシラン、J. A. C. S. 75: 3325 (1953)に記載されているようなp-アルキルステレン高分子、およびトリステアリンまたはペンタエリスリトールテトラステアリン酸塩のようなトリグリセリドである。

ここに使用する特に好ましい側鎖結晶化可能高分子は、線状脂肪族C₁₀-C₂₂アクリレート、環状脂肪族C₁₀-C₂₂

、メタクリレート、線状脂肪族C₁₄-C₂₀アクリルアミド、および線状脂肪族C₁₄-C₂₀メタクリルアミドである。この群の中で最も好ましいものは、線状脂肪族C₁₄-C₂₀アクリレート、線状脂肪族C₁₄-C₂₀メタクリレート、線状脂肪族C₁₄-C₂₀アクリルアミド、および線状脂肪族C₁₄-C₂₀メタクリルアミドである。

上述したように、選択した結晶性高分子の融点または一次転移温度は、組成物が粘着性である通常使用温度帯、またはNUTZを規定する。それゆえ、例えば、約20℃の一次転移温度を有するC₁₄アクリレートは、20℃より数度低いあたりをほぼ中心とするNUTZを生じる。接着剤組成物に含まれる結晶性高分子の量は、高くべきことにこの範囲の位置または広さにはほとんど影響しない。しかしながら、NUTZ内とそれより高い温度において、その量は結合強さに著しく影響する。例えば、参照した15、25、35および55%のC₁₈SCCを含有するアクリルベース型製物（以下の実施例に説明し、表4に示すような）は、NUTZ内で測定したときに87.4、81.7、72.5、および<15g/cmの剥離強さを示したが、NUTZより高い温度で測定したときには58、18.1、20.1および<15g/cmしか剥離強さを示さなかった。添加量が15と35%の間に保持された場合、NUTZ内の結合強さには著しい違いは見られない。しかしながら、温度がNUTZより上昇せしめられた場合、15%の添加のときには、結合強さにおいてたった14%の減

C ₁₈ アクリレート	96
C ₁₈ メタクリレート	91
C ₁₈ アクリレート	102
C ₁₈ メタクリレート	95

20℃から40℃の範囲のNUTZを有する接着剤組成物を提供するために、組成物の大部分の成分が部分的に混和性であり、約30℃の融点または一次転移温度を有する結晶性高分子を選択し、高分子の量は、10℃より高く30℃より低い範囲となるように選択する。

ここに使用する結晶性高分子はまた、主鎖結晶化可能高分子、すなわち、それぞれのバックボーン構造により結晶化可能となる高分子である（一方で、側鎖結晶化可能高分子は、上述したように結晶化可能側鎖部分を含有する）。好ましい主鎖結晶化可能高分子は、水不溶性ポリアルキレンオキシド、低級アルキルポリエステル、ポリアミド、ナイロンおよびポリテトラヒドロフラン、そしてここに使用する特に好ましい主鎖結晶化可能高分子は、以下の構造式を有する反復単位を有するポリ-ε-オレフィン高分子である



ここでRは、水素またはC₁-C₁₀の線状または枝分れアルキル、より好ましくは、C₁-C₁₀の線状または枝分れアルキルである。Rは、例えば、水素、メチル、プロピル、ブチル、ペンチル、4-メチルペンチル、ヘキシルおよび

少しは見られないが、25および35%の添加のときには、72%より大きな減少が見られる。それゆえ、特定の高分子の選択と、合計組成物に含まれる特定の量は、NUTZの中央の温度、並びにその効果の大きさを規定する。それゆえ、最適な添加は状況に応じて決定しなければならず、NUTZ内では最大の剥離強さを提供するように、そしてNUTZより高い（ある例ではそれより低い）温度で最大の剥離強さの減少を提供するように選択する。以下の表は、選択した側鎖結晶化可能高分子の特定の転移温度を示したものである。

表1

高分子	転移温度、℃
C ₁₄ アクリレート	20
C ₁₄ メタクリレート	10
C ₁₆ アクリレート	36
C ₁₆ メタクリレート	26
C ₁₈ アクリレート	49
C ₁₈ メタクリレート	39
C ₂₀ アクリレート	60
C ₂₀ メタクリレート	50
C ₂₂ アクリレート	71
C ₂₂ メタクリレート	62
C ₂₄ アクリレート	76
C ₂₄ メタクリレート	68

ヘプチルである。

ここに有用な結晶性高分子は市販されているか、または化学的に合成される。側鎖結晶化可能高分子の合成方法に関しては、E. F. ジョーダンらの「側鎖結晶化度1」高分子科学ジャーナル、A-1部、9:3151(1971)を参照のこと。結晶性高分子を製造する特有な方法もまたその中の実施例に詳細に記載されている。

接着剤のMVT特性を増大せしめることが望ましい場合には、好ましくは高分子中に親水性単体を含有する。通常使用される親水性コモノマーとしては、アクリル酸、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびヒドロキシブチルアクリレートのようなヒドロキシアシル（メタ）アクリレート、エトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、エチルトリグリコールメタクリレート、3-メトキシブチルアクリレートのようなアルコキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。高MVT誘発単体の好ましい量は、50から5,000に亘る分子量を有するポリエチレングリコールの誘発体である。通常これらの単位は、バックボーン中にまたはペンダント基として含まれる。

接着剤の透過度および/または吸収特性はまた、溶剤または不溶性親水性材料を含有することにより、例えば、カルボキシメチルセルロース、グアガム、カラギーナン、セルロースベースまたは合成繊維等を添加することにより、

定される。

本発明の上述したT P Z - P S A組成物の全ては、結晶性高分子により規定された特定のN U T Z内で粘着性であり、N U T Zより低い温度では実質的に非粘着性であり、粘着性状態と実質的な非粘着性状態との間の非常に急速な転移を示す。

使用する結晶性高分子の特有の分子量は、本発明の接着剤組成物が、温度変動性粘着および/または接着結合強さをどのように示すかを決定する重要な因子である。すなわち、一般的に、低分子量の結晶性高分子は、加熱により結合強さを失う。すなわち、N U T Zより高い温度に加熱した場合、組成物が実質的に非結合となる接着剤組成物を生じる。この特性が望ましい場合には、約25,000ダルトン未満、より好ましくは、約3,500 から25,000ダルトンの範囲、最も好ましくは約3,500 から12,000ダルトンの範囲の分子量を有する結晶性高分子を使用することが好ましい。これら比較的低分子量の結晶性高分子を用いて調製した組成物はまた、N U T Zの最小温度より低く冷却することにより基体から除去できる。高分子量高分子、すなわち、約25,000ダルトンより大きな、より典型的には25,000から800,000ダルトンの範囲の、最も典型的には100,000 から800,000ダルトンの範囲の分子量を有する結晶性高分子を使用すると、組成物はN U T Zより低い温度に冷却すると基体から除去されるが、加熱によっては基体から除去されないとい

去する。装置、製造条件等の詳細に関する情報は、本明細書の実施の項目を参照とする。

使用方法：

本発明の接着剤組成物は、典型的に、最初に製品または基体または両者を被覆し、次いで張り付けがなされるまで製品と基体との間の接触を保持することにより、基体の表面に製品を結合せしめるのに有用である。テープ、ラベル等を提供する被覆は、多くの方法、例えば、噴霧析出、塗布、浸漬、ローリング等により行なえる。接着剤組成物はまた、転写印刷に関する方法と同様な方法で剥離シートから転写することにより施せる。この組成物を手紙よくまたは適切な溶媒中で施す。

本発明の組成物の温度必要条件のために、張付けは、N U T Z内の温度で、すなわち、接着剤組成物が粘着性である温度で行なわなければならない。上述したように、基体が非多孔性であるかまたは使用する接着剤組成物が少なくとも部分的に硬化せしめられるという条件で、張付け製品をN U T Zより低い温度に冷却することにより、例えば、水または冷却バックの適応により除去されるか、または低分子量結晶性高分子を用いる場合には、製品は同様に加熱により除去できる。

これらの特性により、本発明の組成物は、除去可能壁紙、除去可能価格ラベルおよびバーコードラベル等のような製品に適し、これらの製品は、通常の重組で壁または売買さ

った点で低分子量結晶性高分子を含有する組成物の特性とは同じではない。

基体の多孔度はまた、本発明の接着剤組成物がどのようにして使用されるかを決定する要因である。すなわち、冷却により本発明の接着剤組成物を再剥離するには、基体は実質的に非多孔性であることが必要であり、すなわち、組成物は基体の内部まで浸透しておらず、むしろ被膜として表面上に実質的にとどまることを必要とする。多孔性基体に関しては、明らかに、本発明の接着剤組成物はN U T Zより低い温度、すなわち、基体に施す前ではまだ実質的に非粘着性であるが、適応の前に少しでも架橋しているものでなければ冷却により除去されない。多孔性基体および非多孔性基体の実施例は定義のセクションに記載してある。

ここで有用な接着剤組成物は、P S A成分と結晶性高分子に加えて、粘着付与剤（木のロジン、ポリエステル等）、酸化防止剤、繊維状または非繊維状フィラ、着色剤を含む。所望のN U T Zプロフィールに著しくは影響しないように、追加の接着剤成分および/または追加の結晶性成分を含有することも可能である。

本発明の接着剤組成物は、相容性溶媒中で高分子量接着剤成分と結晶性高分子を混合し、可塑剤、粘着付与剤、フィラー等のような任意の成分を添加することにより調製する。固体含有物を所望の粘土に調製し、混合物を均質になるまでブレンドする。ブレンド後、混合物から気泡を除

れている製品に良好に接着するが、通常の使用温度を外れた温度に、例えば、 $>45^{\circ}\text{C}$ または $<15^{\circ}\text{C}$ に加熱または冷却すると容易に除去できる。不定の期間に亘り特定の温度使用で基体上の所定の位置に製品をしっかりと張るまたは保持するように作用するテープ製品の必要性、並びに要求に応じて、接着剤残留物を残さず、または基体の表面を損傷することなく、わずかな力でその製品を除去する必要性もある。さらに、これらの接着剤から作られた製品は、皮膚に関連した医療製品への用途がみつかった。明らかに限定された 32°C から 38°C の狭い温度範囲を偶然に示す通常の皮膚に施されるので、これらの製品はそれ自体、病院、救急箱および医療用品に見られる。それらの製品を除去する場合には、約 40°C より高い温度に上昇させることにより、張付けた製品は髪と皮膚の両方から無痛く剥離できる。それゆえ、包帯、テープ、I V 導管、包帯止め等のような医療用品に通常見られる普通の製品は、現在の有効な機能を果たすが、痛み、髪除去、不快さおよび通常の接着剤除去の外傷に関連する上皮組織損傷なくきれいに除去できるように、本発明の接着剤からつくられる。他の医療用途としては、皮膚に対する、結合固定装置、トランスデューマルドラッグデリバリー装置、外科用包帯、E K G 電極等が挙げられる。

別の特有な使用区域は接着テープと包帯である。接着剤の使用段階中に所定の場所にI V ラインをしっかりと保持

するまたは包帯を保持することが重要である。

接着テープおよび包帯において、接着剤組成物が被膜される支持体は、織物または不織布、紙、合成フィルム等を含む、医療または外科分野においてよく知られた多くの支持体からなる。必要とはされないが、完全な接触となるように、皮膚への適合性を確実にするために弾み性または伸縮性が好ましい。

特に好ましい医療接着アセンブリは、水蒸気を通過せしめる一方で水と細菌の侵入を防ぐテープおよび包帯の形状である。これは、多くの方法により達成できるが、37℃と100%から10%の相対湿度差で500 g/m²/日より高い透過度(MVTR)を有する支持体から始めることにより一般的に達成される。MVTRは接着剤により減少せしめられる。しかしながら、支持体基体と接着剤は、最終アセンブリのMVTRが100 g/m²/日より大きいように選択でき、接着剤のMVTRそれ自身は少なくとも約100 g/m²/日より好ましくは500 g/m²/日より大きい。基体と製品のMVTRが分かるので、接着剤のMVTRは次式を用いて計算できる

$$d^{-1} = b^{-1} + c^{-1}$$

ここで、 d はアセンブリ全体のMVTRであり、 b は支持体のMVTRであり、 c は接着剤のMVTRである。) 例えば、包帯が大きな矩形形状である場合、接着剤は、全く接着剤が存在しない包帯の大部分のMVTRに影響しない。

度では高分子接着剤組成物を非粘着性にする方法を含む。これらの方法の使用は、上述した、NUTZが望ましいように選択された結晶性高分子を高分子接着剤組成物中に含有せしめることからなる。

理論により束縛することを望むものではないが、両者ともここに定義したような(1) 結晶性高分子成分と(2) P S A成分との容性パラメータの差異は、本発明が予期した組成物の温度変動挙動に密接に関連すると仮定する。すなわち、結晶性高分子成分と全体の接着剤組成物組成物との容性パラメータの差異は、ある範囲内に入り、この接着剤組成物の所望の温度変動挙動が達成される。例えば、ある金属基体と本発明の接着性組成物の挙動を最大限に生かすために以下の関係式が成り立たなければならないことが分かっている：

$$\delta, -1.5 \leq \delta, \leq \delta, +1.5,$$

この式において、 δ は基礎接着剤の溶解パラメータを示し、 δ は結晶性高分子の溶解パラメータを示す(上述した関係式に用いるために、溶解パラメータの単位はJ^{1/2}/cm³である)。同様の関係が他の基体にも有効であると思われる。

以下の実施例は、当業者に、本発明の接着剤組成物を配合し、そのような接着剤配合物を使用する製品を作成する方法の完全な開示と記載を提供するためのものであり、発明者が発明と見做す範囲を限定することを意図するもので

いように、細長い形状で線に沿って施すことができる。

有用な支持体材料は、水分に抵抗するように処理された織衣料；ゴアテックス™材料または上述したような特性を有するポリエーテルポリエステル熱可塑性共重合体である。有用な支持体の例は、デュポンにより製造されているハイトレル™として市販されている。また、ATOCケミカル社により製造されているベバックス™のようなポリエーテルポリアミドおよびグッドリッチケミカル社により製造されているエスタン™のようなポリエーテルポリウレタンも有用である。使用する支持体の特定の形状は、MVTRに関する製造業者仕様書を検査することにより、および/または既知の試験方法を用いて材料を試験することにより選択できる。もちろん、支持体の厚さは層のMVTRへの実質的に影響する。約15 μm厚を有するエスタン™のシートは、約1800 GSMのMVTRを有し、本発明による支持体層として使用できる。他の有用な支持体材料としては、約150 μm厚を有する、RBB10、RBB20、およびRBB30として日本合成ゴム社から市販されている1、2-ポリブタジエンフィルム、並びにセルガードとしての微孔性ポオレフィン® (ヘキストセラニーズ社から得られる) が挙げられる。

上述のように詳細に説明した接着の温度変動挙動性の点に関する本発明はまた、特定の温度範囲内で高分子接着剤組成物を粘着性にする、または所定の使用温度より低い温

度ではない。数(例えば、量、温度等)に関する精度を確実にするために努力を行ってきたが、誤差も生じたと考えるべきである。別記しない限り、部は重量部であり、温度は℃であり気圧は大気またはそれに近いものである。

実験

A. 接着剤ドローダウンコーティング方法

装置：湿式フィルムアプリケーションロード(例えば、70"ワイヤ巻きロード)；11"×12"ガラス板；研究所ローラミル；ボルテックスミキサー。

用製品：接着材料(例えば、市販のアクリレート接着剤、接着剤配合添加物および強化剤；予備溶媒化(presolvated)されている場合には、各材料は既知の固体含有物を有するべきである)；有機溶媒(一般的には、ペブタンおよびトルエン)；支持基体/フィルム(一般的には、1.0ミルのマイラー®フィルム)；キールまたはテフロン®スクリュウキャップを有するガラス混合容器(一般的には、2から8オンスの容量)；使い捨てプラスチックピペット。

コーティング溶液の調製：1. ガラス容器を洗浄して秤量し、認識番号を付けた。操作を続ける前に、容器中に埃や汚れがなく完全に乾燥していることを確認するために、その容器を覆った。2. 所望の量の接着剤と結晶性高分子をガラス容器中に計り取って、その質量を記録した。3. 任意の成分をこの時点で添加し、各添加材料の質量を

記録した。4. 必要な場合に、溶液の粘度を低減するために有機溶媒を加えた。5. ガラス容器を密封して、ボルテックスミキサーを用いて材料を均質な溶液にブレンドした。6. ガラス容器を研究所ローラミル中に配し、気泡全てが除去されるまで、溶液をロールした。

接着剤コーティングの調製: 1. 支持基体を清浄なガラス板上に配し、平坦にしてフィルムと板の間の気泡を除去した。2. 湿式フィルムアプリータロッドを作業者から離れた側のフィルム上に配した。3. コーティング溶液のビードを湿式フィルムアプリータロッドに沿って注ぎ、ロッドを回転させずに支持フィルムに亘り溶液をロッドで引き伸ばした。ロッドは自重でフィルムと接触すべきである。コーティング中、下側にも上側にも余分な圧力は加えなかった。このコーティングを空気乾燥せしめた。

B. 独特のコーティング技術

上記「接着剤ドロウダウンコーティング方法」に概略を示したような基本方法を用いて全ての接着材料を被膜せしめた。以下は使用したコーティング技術のなかでより簡潔なものである。

基膜接着剤(モルスティック[®])は既知の固体含有物(43%)で予備溶媒化された形状で市販されている。秤量した接着剤をガラスのジャーに注ぎ入れた。50%の固体のヘプタン中に予備溶媒化した所望の量の結晶性高分子を接着剤に加えた。適量(一般的に15phr)のラノリン(100%

のこと。)

C. 接着剤ドロウダウンコーティング-詳細

これらの用途に用いた市販のアクリレート接着剤(CAA)を多溶媒溶液に溶解せしめた。この溶媒系は一般的に極性成分と非極性成分を含有した。例えば、ゲルバ[®]737接着剤は、酢酸エチル(33%)、トルエン(11%)およびエタノール(38%)からなる溶媒系を有した。

結晶性高分子をCAA中に含有せしめるために、極性成分を溶液から除去しなければならなかった。結晶性高分子の非極性特性により、結晶性高分子と基膜接着剤高分子との間に不相容性が生じた。それゆえ、極性溶媒成分を、接着剤溶液から除去し(回転真空蒸発により)、非極性溶媒と置き換えた。この工程を扱う好ましい方法は、以下のとおりである:

(1) 既知の量の接着剤溶液を丸底フラスコに注ぎ入れた。溶液中に含有された極性溶媒の量を計算して、等量の非極性溶媒、すなわちトルエンを加え、完全に混合した。

(2) フラスコをブチロトペーパーR(Buchi Rovapor R)上に配し、しっかりとその上に固定した。溶液に熱と真空を適用することにより、溶媒をとばした。溶媒の蒸発は、溶液がもとの質量となるまで続けた(非極性溶媒の添加前)。接着剤溶液の温度は45度、好ましくは60度より高い温度には増大させなかった。80から78 cm Hgの間で運転しているアスピレータを用いてその

固体)を加えた。次いで、コーティング溶液の固体含有量を約45%に低減せしめるためにトルエンを注ぎ入れた。この溶液を均質となるまで過飽和せ、捕捉された気泡を除去するためにロールした。ひとたび溶液中に気泡がなくなったので、コーティングの用意ができた。

用途により、支持基体は1.0ミルのマイラー[®]かまたは1.75ミルのハイトレル[®]4056のいずれでもよい。皮膚に使用したコーティングはハイトレルの支持体を有した。ステンレススチールからの剥離試験には、別記しない限り、マイラー[®]支持体を用いた。フィルムをガラス板上に配し、固定した。

#70ワイヤ巻きロッド(ガードコ[®]湿式フィルムアプリータロッド)を用いてドロウダウンコーティングを行なった。このコーティングを10分間空気乾燥せしめ、90℃のオーブン中に15分間(最低限)放置した。シリコナイジングしたマイラー[®]フィルムまたはシリコナイジングしたポリエチレン含浸紙(E. P. スミス ポリスリク L(275))をコーティング上に被覆せしめ、環境(すなわち、埃と汚れ)から保護した。ポリスリクは、ハイトレル支持体が要求されたときのみ用いた。

これらの被覆体を適切なサイズに切断し、コーティングの厚さ、典型的に1.8から1.8ミルの厚さを測定した。試料は5.0インチ長さ×1.0インチ幅の外寸を有した。(剥離試験の試験片の規格のための以下のセクションDを参照

系を真空にした。

(3) 溶液の固体含有量を再び調査して結果を記録した。

D. 剥離強さおよび粘着試験

剥離強さを2つの異なる方法により測定した。一方は、インストロン材料試験器具(IMTI)を使用し、もう一方は、インストロンテスターズスリッパ/ピールテスター(1SPIT)を使用した。接着表面が皮膚である場合には、全ての剥離強さ試験でIMTIを用いた。他の全ての剥離強さ試験は1SPITを用いて行なった。

IMTI剥離強さ:

剥離強さを以下のようにして測定した。接着剤ドロウダウンコーティング方法に概説したように接着剤溶液を被膜した。加えて、全てのコーティングを90℃のオーブン中で0.25時間乾燥せしめた。乾燥コーティングを室温で0.50から0.75時間冷却した。接着剤コーティングを、6人の腕の下側に施される0.5"×5.5"の小片に切断した。2つの小片をとう骨と尺骨(腕の骨)と縦に平行に配した。小片を施した後に、その小片前面に亘って手で軽く圧力を加えた。その小片を4時間放置した。剥離強さを測定するために、各小片をワイヤとクリップによりIMTIの被膜セルに連結し、180度反対方向に剥離した。剥離の直前に、小片の1つを市販のヘアードライヤーでNUTZより高い温度に加熱し、ただちに腕から剥離した。平均剥離強さは10°/分で測定した。

I S P T 剥離強さ:

剥離強さを以下のようにして測定した。感圧テープ協会により P S T C-1 (B/85改訂) と称する試験方法にしたがい、インストルメンター社 S P-102 B スリッパノビールテスターを用い、器具に添付の操作マニュアルにしたがって目盛りを合わせ、操作した。加えて、全てのコーティングを90℃のオープン中で0.25時間乾燥せしめた。乾燥コーティングを室温で0.50から0.75時間冷却した。各試験片を押しだし方向(支持基体の)に縦長に切断した(一般的に、小片で0.5 インチ×5.0 インチ)。各試験片を0.1 ミルほどにコーティング厚まで正確に測定した。各試験片の少なくとも3点で測定し、これらの点の平均は厚さに等しいと考えられる。各試験片は、最も薄い点から最も厚い点の差は0.25ミルより小さく、全ての試験片の厚さ値の間の差は0.25ミルを超えなかった。試験片の厚さの平均値(0.001 インチまで)は、コーティング厚であった。剥離試験は、コーティング厚を測定後できるだけすぐに行なった。P S T Cによる感圧テープと、両面カーベットテープにより温度制御プラテンに固定されたタフテイン410の0.012 インチ厚ポリウレタンフィルムと(ロードコーポレーション、エリー、PA)の試験方法のアペンデージBに概要が記載された仕様書により、試験表面はステンレススチールであった。上述した試験温度で試験を行なう前に、各試験片を試験表面に5分間保持した。試験片を各特

有の温度で試験した。各試験片を、試験表面との接触の直後に4.5 バウンドのゴムローラで圧延した。ローラは両方向に、12インチ/分の速度で各片の表面に回し移動せしめられた。平均剥離力と末端表面温度を記録した。

実施例1

この実施例は低分子量 S C C 高分子の調製を説明するものである。425 グラムのオクタデシルアクリレート、55 グラムのブチルアクリレート、10.5 グラムのアクリレート、5.0 グラムのアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、および25グラムのドデシルメルカプタンを1000 ml のトルエンと混合して、密塞でバッチし、80℃で12時間反応せしめた。生成した溶液をメタノール中で沈殿せしめ、乾燥せしめた。GPC 分析により求めた高分子の分子量は、7900 ダルトンであった。

実施例2-4

他の合成低分子量 S C C 高分子を、実施例1の一般方法にしたがって合成した:

表 2

	単量体含有量(%)			分子量(K=1000)
	73% 77.5% 79%	77.5% 77.5% 79%	79% 79% 79%	
実施例2		94	8	6.1 K(低)
実施例3		97	3	8.8 K(低)
実施例4	100			7.5 K(低)

実施例5

この実施例は高分子量 S C C 高分子の調製を説明するものである。588 グラムのオクタデシルアクリレート、12 グラムのアクリル酸、および1.0 グラムのAIBNを1200 ml の酢酸エチルと混合し、密塞でバッチして、45℃で48時間反応せしめた。生成した溶液をメタノール中で沈殿せしめ、乾燥せしめた。GPC 分析により求めた高分子の分子量は、744,000 ダルトンであった。

実施例5-19

上述したような特性を有する様々な接着剤組成物を用いて調製した接着剤シート材料を以下の材料から配合した。全ての組成物は、配合工程中に熱を必要とする実施例14を除いて、上記「接着剤ローダウンコーティング方法」における「コーティング溶液調製方法」にしたがって配合した。表3に示した乾燥温度は、従来の接着剤と「前ブレ

ンド」したときと「後ブレンド」したときに記録された結晶性成分のピーク結晶性融点温度である。全ての融点は、示差走査熱量計(differential scanning calorimeter)を用いて測定した。ゲルパー737は、モンサントケミカル社により製造されている市販のPSAである。モルスティック® 607とモルスティック® 103は、モルテンインターナショナルにより製造されている市販のPSAである。VYBAR® 103は、ベトロライトスペシャリティー高分子グループにより製造されている市販のポリエチレンである。

炭素コーティング組成物、特性および用途

試料名	初期	後期	結晶性成分 (%)	添加剤 (%)	軟化温度 (°C)	後ブレンド	温度
史例 1	ゲル 717	717	実例 1		41.8	40.5	トルエン
6	(45)	(45)	(45)				
史例 7	717	807	実例 1			40.0	トルエン
7	(65)	(65)	(45)				
史例 8	717	103	ラノリン			N/A	
8	(65)	(65)	(35)				
史例 9	717	103	実例 2		44.7	38	447/1637/770-417 (64/25/13)
9	(45)	(45)	(15)				
史例 10	717	103	実例 3	ラノリン	45.1	38	447/1637/770-417 (78/12/12)
10	(45)	(45)	(22)	(13)			
史例 11	717	103	エイコサン		37	33	447/1637/770-417 (69/20/11)
11	(75)	(75)	(24)				
史例 12	717	103	実例 5		48	39	447/1637/770-417 (62/14/14)
12	(75)	(75)	(25)				

三、總 則

炭素コーティング組成物、特性および溶媒

試 料	従来の変型剤	結晶性成分 (%)	添加量 (%)	軟化温度 (°C)	後ブレンド	貯 蔵
10	実例 1	実例 4		71	82	449/1422/1910-4472 (55/31/14)
11	実例 2	(75)				キシレン
12	実例 3	実例 103		71	82.8	
13	実例 4	(75)				
14	実例 5	ゲル-5	237			
15	実例 6	(100)				
16	実例 7	実例 103	647		N/A	222:147-6/1422 (18/10/12)
17	実例 8	(100)			N/A	222:147-6/1472 (18/10/12)
18	実例 9	実例 103			N/A	222:147-6/1472 (18/10/12)
19	実例 10	実例 103		48	39	449/1422/1910-4472 (55/31/14)

故 4

以下の表4は、含有した結晶性成分の熔融温度より4℃低い温度と高い温度の接着剤組成物の剥離粘着力値を示すものである。未変性接着剤は所望の評価範囲内で相変化を経験しない。それゆえ、それらの評価速度は、他の接着剤組成物により規定される。剥離粘着力は、上述したような固有の接着表面のための標準剥離試験方法にしたがって測定した。加熱したコーティング表面とより高温の乾燥温度(130℃)を必要とする実施例14を除いて、接着コーティングは、上述した接着剤ドロップダウンコーティング方法の1つにしたがって調製した。全てのコーティングは、(TCM)と別記しない限り、直接コーティング方法を用いて作成した。それら以外の方法は、転写コーティング方法(TCM)を用いて行なった。転写温度は熱分析により測定した。全ての実施例は、(NT)と別記しない限り、NUTより低い温度と高い温度で粘着性であった。

粘着力強 様々な基体への剥離性

試験例	注	ベース液若劑	結晶性成分 型/分子重	装 (直徑%)	填	接着表面	耐熱性 NUT2より高温	耐熱粘着力(℃/cm)
20								
21								
22		7ケリル酸	SCP/低	35		タフタン	90.3	103
23		7ケリル酸	SCP/低			タフタン	72.5(NT)	20.0
24		7ケリル酸	SCP/低			タフタン	117	92.2
25		7ケリル酸	SCP/低	35		タフタン	55(NT)	12.7
26		2,4,7,7,7-ペンタフルオロベンゾ酸 (SBR)				タフタン	1398	1068
27	8	SBR	ラノリン	35		S.S.	410	248
28	9	SBR	SCP/低	15		S.S.	0(NT)	598
29	10	SBR	SCP/低	22		S.S.	905(NT)	10
30	11	SBR	WCP/低	25		S.S.	196(NT)	10
31	12	SBR	SCP/高	25		S.S.	低(NT)	393
32	13	SBR	SCP/低	25		S.S.	低(NT)	高
33	14	SBR	WCP/高	25		S.S.	低(NT)	高
34	15	SBR	ラノリン	15		皮膜	81	54

実施例40

この実施例は、特有の膜の接着剤組成物の異なる挙動温度特性を示すものである。第1図は、TZS-PSAと他のPSAのステンレススチールのような滑らかな非多孔性支持体への接着性に温度変化がいかに影響するかを説明するものである。NUTZの上限は、上記記載により35℃に位置せしめられている。

実施例10のこの特定のTZS-PSAは、他のPSA接着剤と比較して暖めることにより、著しく異なって反応した。適切なSBR接着剤は全ての温度で粘着性であり、多かれ少なかれ、評価温度が30℃から40℃に増加するときにも接着結合強度を保持した。同様に、ラノリンの豊富なSBR接着剤は全ての温度で粘着性であり、同様の温度範囲に亘って初期の接着特性を保持した。それに対して、TZS-PSAはNUTZの下限より高い温度でのみ粘着性であり、評価温度がNUTZ内にある場合に他のPSAの実施例と同様の剥離粘着性特性を示し、32℃から38℃の4℃の比較的狭い温度の増大で剥離粘着力が突然28倍も低下し、32℃から18℃に上昇したときは剥離粘着力が35倍も低下した。温度がNUTZの上限を超えて上昇するにしたがって、粘着性は粘着強度を失うことなく完全に減少した。

第2図は、TZS-PSAの非多孔性ステンレススチール基体への粘着と剥離粘着力への温度の影響を比較したものである。このデータは、TZS-PSAの粘着は32℃で

表4 続き

実施例	接着剤	ベース接着剤	結晶性成分 重/分子重	粘着性 (重量%)	接着剤面	剥離粘着力(g/cm) NUTZより高温
35	19	SBR	SDP/高	22	皮膚	25 (NT)
36	10	SBR	SDP/低	22	皮膚	7 (NT)
37	6(TD)	アクリル酸	SDP/低	15	アクリン	58 (NT)
38	6(TD)	アクリル酸	SDP/低	25	アクリン	61.7 (NT)
39	8(TD)	アクリル酸	SDP/低	55	アクリン	<15 (NT)

突然始まり、温度の増加とともに増大することを示す。NUTZより低い温度では、TZS-PSAは実質的に非粘着性である。しかしながら、評価温度が上昇するにつれ、粘着は著しく増大し、組成物は積極的に粘着性となる。上述した組成物に関して、粘着転移温度(NUTZの下限)は約32℃であった。逆に、このTZS-PSAの剥離粘着力は、評価温度がNUTZより高く増大するにつれ、予期せぬように鋭く減少した。上述した組成物に関して、剥離強さ接着転移温度(NUTZの上限)は約35℃である。粘着と剥離粘着転移温度はそれぞれ境界の下限と上限を示し、その境界に関してTZS-PSAは粘着と接着性の両者を有した。それゆえ、32℃から35℃の温度帯において、上述TZS-PSA組成物を普通の感圧接着剤と同様に作用した。

第2図は、接着製品がNUTZより低い温度で用いられる場合に良好な接着結合が達成されることも示す。例えば、このTZS-PSAは30℃では粘着ではない。しかしながら、32℃より高い温度に暖められた場合には、基体に対する粘着と面着を促進せしめた。30℃でのグラフに示されるように、温度がNUTZより低い温度まで低減した場合には、基体に良好に面着した。それゆえ、このTZS-PSAは、30℃では最初に基体には粘着せず、32℃と35℃の間では基体に粘着し、30℃に冷却された場合には、粘着したままとなっており、温度が最終的に35℃まで上昇せしめら

れたときには、基体に粘着しない特性を示す。

実施例41

この実施例は、これらの特有の接着剤組成物の再配置および除去可能特性をどのように使用できるかを示すものである。実施例10のしたがつて作成した1.5ミルの接着フィルムの試料をシリコン剥離ライナー上に作成した。このアセンブリを、裏面が軽く砂で磨かれた3×5の写真の裏に配し、45℃に予熱された加熱プレス中に配した。5000psiの圧力を被覆体に約5分間施した。この被覆体をプレスから取り出して5ポンドの重量を加えながら室温(19℃)まで冷却せしめた。温熱のフィルム材料を写真から取り取った。保護剥離ライナーを除去した。

これで写真を貼る準備ができた。写真を写真アルバムの頁上に配した。ほとんど粘着性ではないので、頁上で異なる位置に写真を動かすのは容易であった。最終的に位置が決定したら、従来のヘアドライヤーによりおだやかに暖めながら頁に2つの角を保持した。直ちに写真の裏が粘着性となり、普通のPSAで被覆されているかのように頁に粘着し始めた。きれいな布で軽く擦り付けることにより、写真を頁に固定した。さらに15秒間ヘアドライヤーで再加熱して再び軽く擦り付けた。1分後、写真を室温まで冷却した。写真の角を除去しようとする、その角で写真アルバムの頁を引き裂くことになった。次の日に写真の別の角を除去しようと試みた。同様に損傷した。写真アルバム

を一晩冷蔵庫の中に配し、翌朝室温に上昇せしめた。写真の別の角を除去しようとしたが、上述したと同様の結果となった。最終的に、写真をヘアドライヤーで再加熱し、接着剤残留物を残すことなく剥がしていた頁に色付けや損傷なくして容易に除去できた。

実施例42

この実施例は、これら特有の接着剤組成物の除去可能性がどのように未開封を示す (tamper-proof) ラベルにどのように適応されるかを説明するものである。1.5ミルの接着フィルムの試料を、実施例2 (反応混合物が最終高分子の転移温度を29℃に減少せしめるのに十分なヘキサデシルアクリレートを含むことを除く) に記載したような結晶性高分子の塑性をとまなうがそれ以外は実施例10にしたがって作成した。組成物をシリコン剥離ライナー上に展開した。次いでこのアセンブリを新聞紙上に配し、45℃に予熱された加熱プレス中に置いた。この被覆体に約5分間、5000 p.s.i.の圧力をかけた。この被覆体をプレスから取り出して室温まで冷却せしめた。1×2 cmのサイズの薄片をシートから切り出した。剥離ライナーを薄片から取りのぞいて、それら3つをガラスジュエリー、プラスチックペン、ステンレススチールパネルおよび雑誌に押し付けた。1時間後、室温で保持された各物体から薄片を除去することを試みた。全ての場合において、除去の過程に紙が引き裂かれた。次に、これらの物体を

度である室温で包帯は皮膚に施される。次いで接着剤の温度は付着されながら体温まで上昇せしめられる。しかしながら、体温または着用温度では、接着剤は皮膚に結合または接着している。このことは、接着剤が粘着性であり、適応される温度範囲が、通常の室温内であり、接着剤が皮膚に接着し結合する温度が通常の哺乳類の体温内 (好ましくは32-34℃) であるという接着剤の通常使用温度を示している。さらに、皮膚への包帯の接着性は、接着剤組成物が永により冷却された場合でも保持される。組成物の粘着性がそのような冷却により著しく損なわれた場合でも、組成物は多孔性皮膚表面に接着し続ける。包帯を除去したい場合には、この組成物に関しては、いくぶん (10-18℃) 体温より高い温度である通常使用温度帯の外にある範囲までその包帯を加熱する。この点において、接着剤組成物内の結晶性高分子は、一次転移点を通過し、皮膚に接着する組成物の能力を失わせる。したがって、そのような温度では、包帯は患者に痛みを与えることなく容易に除去できる。

実施例44

以下の配合を調製し、透明な溶液が得られるまで、少しずつ暖めた：60部のX7-4201 (ダウコーニングにより供給されたシリコン低圧接着剤組成物)、35℃の融点と10,000の分子量を有する、10部のPS-135 (ポリメチルヘキサデシルシロキサン) (ヒュルス)、および30部のトルエン。この溶液を、ミヤー (Meyer) ロッドを用

いてマイラー支持体上に1ミル厚のフィルムとして展開した。この複合体を90℃のオーブン中で30分間乾燥せしめた。ステンレススチールの基体に対して試験した場合、剥離強さは、30℃で300 g/cm、45℃で172 g/cmであり、それゆえ、43%の剥離強さの減少を示した。

実施例43

実施例36で使用した各薄片3つを、3人の志願者の腕の適度に毛が生えた部分に配した。試料を1、6、そして24時間の期間に亘り張付けておき、各志願者は支持した期間に亘りそれらが張付けられた。各志願者の薄片の1つを室温で、腕の表面に対して垂直な角度でその薄片の一端から引張った。除去は1インチ/秒の速度で行なった。全ての場合において、痛みが感じられ、薄片の表面には髪と角質層細胞の両者が発見された。各志願者の第2の薄片を水で10秒間冷却し、次いで上述したような方法で除去した。痛みが報告され、同量の細胞破片と髪が薄片の表面に発見された。各志願者の第3の薄片をヘアドライヤーで加熱して、上述したような方法で除去した。痛みは報告されず、それらの薄片の表面には細胞の破片や髪は発見されなかった。

実施例43は、本発明の接着剤組成物の有用性を示す貴重なデモンストレーションを提供するものである。このような接着剤組成物を包帯に含有することにより、包帯が皮膚に接着するのに十分な粘着性を包帯の接着剤が有する温

度である室温で包帯は皮膚に施される。次いで接着剤の温度は付着されながら体温まで上昇せしめられる。しかしながら、体温または着用温度では、接着剤は皮膚に結合または接着している。このことは、接着剤が粘着性であり、適応される温度範囲が、通常の室温内であり、接着剤が皮膚に接着し結合する温度が通常の哺乳類の体温内 (好ましくは32-34℃) であるという接着剤の通常使用温度を示している。さらに、皮膚への包帯の接着性は、接着剤組成物が永により冷却された場合でも保持される。組成物の粘着性がそのような冷却により著しく損なわれた場合でも、組成物は多孔性皮膚表面に接着し続ける。包帯を除去したい場合には、この組成物に関しては、いくぶん (10-18℃) 体温より高い温度である通常使用温度帯の外にある範囲までその包帯を加熱する。この点において、接着剤組成物内の結晶性高分子は、一次転移点を通過し、皮膚に接着する組成物の能力を失わせる。したがって、そのような温度では、包帯は患者に痛みを与えることなく容易に除去できる。

実施例45

溶媒としての酢酸エチル (「EA」、59.9部) と開始剤としてのAIBN (0.2部) を用いて、2-エチルヘキサシルアクリレート (「2-EHA」、37.9部) とアクリル酸 (「AA」、2部) を重合せしめることにより、アクリル樹脂を作成した。窒素雰囲気中で材料を16時間加熱した。生成した高分子はGPCにより測定して803,000の平均分子量を有した。

開始剤として (エスベロクス28 (t-ブチルペルコチート、ウィッコケミカル)) を用いて、窒素雰囲気中で2.5時間加熱することにより、オクタデシルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリル酸からなる一連の高分子を作成した。使用した量と生成した高分子の分子量を以下に示す。高分子をメタノール中で沈殿せしめ、平均分子量をGPCにより測定した。

調製した高分子をそれぞれ以下の配合の結晶性高分子成分として用いた。

2-EHA/AA高分子 (42.36部)、選択した結晶性高分子成分 (14.28部) およびトルエン (42.36部) を混

合した。混合して暖めてその混合物を清澄せしめた後、溶液を展開して1ミル厚のマイラーの支持体上に1ミル厚のフィルムを供給した。複合体フィルムを90℃で30分間乾燥せしめ、30℃と45℃のステンレススチール上で試験した。

フェグース (D. W. バン クレブレン、高分子の特性、エルセビアにより出版、第2版、138頁) にしたがった群寄稿 (group contributions) を用いて、樹脂と結晶性成分の両方の溶解パラメータを計算した。2-EHA/AA 95/5 の計算した溶解パラメータは 18.2 (J^{1/2}/cm^{3/2}) ; 結晶性高分子成分の溶解パラメータもまた計算し、これらの値を表5に含む。

表 5

高分子組成物、平均分子量およびDSCにより測定した融点

	A	B	C	D	E
C18A	85	80.8	78.6	76.5	72.25
C 4A	13	14.2	13.9	13.5	12.78
AA	2.0	5.0	7.5	10.0	15.0
C12SH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Mw	8000	8698	8062	8973	8205
Tm2	40.2	40.4	43.3	43.3	42.6
配 合	1	2	3	4	5
剥離強さ					
30℃ g/cm	32	75	80	104	104
45℃ g/cm	32	18	17	17.6	20.15
暖めること					
による減少%	0	76	78.7	83	22.7
アクリル酸%	2	5	7.5	10	15
計算溶解					
パラメータ	18.15	18.6	18.93	19.22	19.72

表 6

配 合	6	7	8	9	10
剥離強さ					
30℃	102.8	61.9	60.1	87.8	70
40℃	82	45.5	15.6	29.7	156CP
剥離強さの減少%	20.2	26.5	74	41	-122
アクリル酸%	2	5	7.5	10	15
計算溶解パラメータ	18.15	18.6	18.93	19.22	19.72

CFは結合の凝集強さを示す潜在区域が要求される。

配合4をハイトレル支持体上に被膜したときに生成したフィルムの水蒸気透過をASTM E95-90により測定し、37℃および100%から10%の相対湿度の差で140 g/m²/24時間であるのが分かった。

エトキシエチルアクリレートと重合することにより増大した透過性を有する第2の高分子を作成した。生成した高分子、70/25/5 2-エチルヘキシルアクリレート/エトキシエチルアクリレート/アクリル酸は、741,000の平均分子量を有した。計算した溶解パラメータは18.41である。上述したものと同じ比率で、結晶性高分子、A、B、C、DおよびEを用いて一連の配合物を調製し、これらを配合物6、7、8、9および10として表6に示す。2EHA/EEA/AA (70/25/5) 42.35部、結晶性高分子—C18A/C4A/AA 14.8部、トリエン42.8部。

表5と6において、C12SGはドデシルメタクリレートを示し、C18AはC₁₈アクリレートを示し、そしてC4AはC₄アクリレートを示す。

実施例46

以下の配合物を調製した：結晶性高分子、13部 (98/4の比、6Kの分子量、および45℃のTmを有するC₁₈アクリレート/C₄アクリレート共重合体) ; 78部のステレン-ブタジエンゴム (モルスティック® 112) ; 9部のポリブテン (「ポリブテンH100」、アコモから得られた)。

特表平6-510548 (19)

0.5	138	58	57
4.0	78	42	46
14.0	84	15	78
25.0	80	15	75

これらのデータからの結果は、アクリル系において、0.5%の結晶性高分子を用いた場合、暖めることによる剥離強さの減少は、対照に達成されるよりも大きくすることができることである。

実施例48

この実施例は、ステレン-ブタジエン-ゴム (SBR) ベースの接着剤系に必要な最少量の結晶性高分子を説明するものである。

この実施例の接着剤組成物は、市販のSBR接着剤 (モルスティック112)、結晶性高分子 (C18/C4A 96/4) およびラノリンから製造した。5つの高分子のマトリックスを製造して、結晶性高分子とラノリンの量を変化せしめた。各接着剤溶液をマイラー上に被膜せしめて乾燥後に1ミルのフィルムを得た。次いで被膜材料を30℃と42℃においてステンレススチール上で試験 (180℃、12インチ/分) した。結果を以下に示す：

2.8ミルのマイラー-ポリエステル支持体を有する配合物のステンレススチール上の剥離強さは、30℃で504 g/cm、45℃で49 g/cmであることが分かった。膜の内側に1インチの小片の接着剤を貼り付けて5人の皮膚に試験した場合、剥離強さは周囲温度で53 g/cmであり、暖めた場合13 g/cmに減少した。この配合物は、ホットシャワー中で、端が捲れることなく使用に耐えたので改善された耐久性能を与えることも分かった。

実施例47

この実施例はアクリレートベースの接着剤系において必要な結晶性高分子の最小量を説明するものである。

2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸 (85:5) のベース接着剤から、694,000 ダルトンの分子量 (Mw) を有する接着剤組成物を製造した。ベース高分子の重量に基づいて0.5、4、14、および25%の結晶性高分子 (C18アクリレート/C4アクリレート/アクリル酸、78.8/11.9/7.5、Mw 9062ダルトン) を基礎接着剤に加えた。接着剤を、1ミルのマイラー上に被膜し、1ミルのコーティング厚を得た (90℃で30分間乾燥後)。次いで被膜材料を30℃と45℃でステンレススチール上で剥離試験 (180℃、12インチ/分) を行なった。結果は以下のとおりである：

結晶性高分子 %	剥離強さ 30℃	剥離強さの 45℃	減少 (%)
0.0	275	206	25

ベース接着剤/配合物結晶性高分子/ラノリン	結晶性高分子	剥離強さ (g/cm)		剥離強さの減少 (%)	備考
		30℃	42℃		
1. 15/20/5	15	337	0	100	全がなし
2. 80/5/5	80	879	515	41	僅
3. 75/12.5/12.5	75	299	0	100	わず
4. 60/20/20	60	176	0	100	わず
5. 75/5/20	75	315	14	95	以

これらのデータからの結果は、5%の結晶性高分子により、良好な粘着特性を保持しながら、暖めることにより剥離強さを減少することができることである。

本発明の接着剤組成物およびそのような組成物を含有する製品を、最も実用的で好ましい実施態様と考えられるように示し、ここに記載した。しかしながら、特許請求の範囲内で変更ができ、この開示により当業者により明らかな修正も行なわれることが理解されよう。

平成5年8月12日

特許庁長官 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US92/01153

2. 発明の名称

温度帯特異性感圧接着剤組成物、
および接着アセンブリ並びにその使用方法

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94025
メンロパーク ハイウェイ アヴェニュー 3603
名 称 ランデック ラブズ インコーポレイテッド

4. 代 理 人

〒106 東京都港区六本木5-2-1

ほうらいビル7階 (3479)2367

(7318) 弁理士 舞 田 征 史

同 所

(9046) 弁理士 佐 久 間 剛

5. 補正書の提出年月日

1993年6月2日

6. 添付書類の目録

1) 補正書の写し(翻訳文)

1通

この補正は、下記の1)~2)を内容とするものである。

- 1) 明細書の翻訳文第13頁第22行「本発明の実施態様」から同第14頁第23行「…記載されている。」までを添付の通り訂正。
- 2) 請求の範囲を添付の通り訂正。

ここに使用する「粘着」という用語は、ある接着剤組成物の粘着特性を示すことを意図するものである。粘着は一般的に、親指試験と称されることにより決定され、ここで、親指は、表面が粘着性であると考えられる表面と素早く可逆的な接触をする。試験および材料のアメリカ協会によりD3121と称され、および感圧テープ研究会によりPSTC-6(改訂B/85、ここに参照文献として包含する)と称されるタックローリングボール試験(TRBT)はまた、広域の温度に亘り正確で再現可能にタックを測定するのに理想的に適している。この試験は、以下の本発明の実施態様において詳細に記載されている。

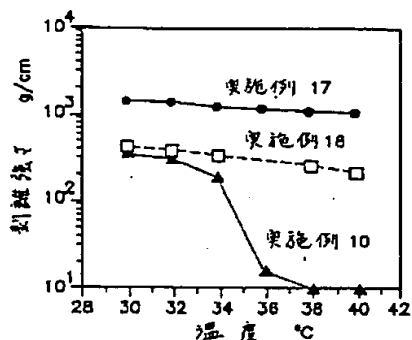


FIG. 1

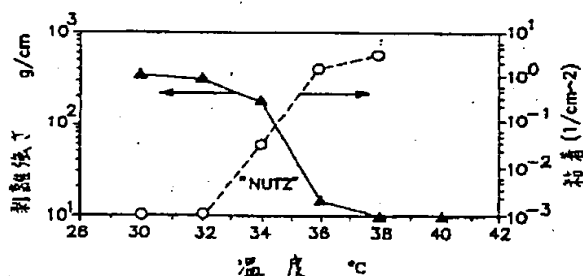


FIG. 2

本発明の実施態様

定義および用語

本発明の接着剤組成物、アセンブリおよび方法を詳細に記載する前に、本発明は、特定の接着剤成分、すなわち、特定の感圧接着高分子成分または特定の結晶性高分子に限定されず、もちろんそれらは変更できることが理解されよう。本発明の範囲は、請求の範囲のみによって定義されるので、ここに使用する用語は、特定の実施態様のみを記載することを目的としたものであり、制限を意図するものではないとも理解されよう。

この明細書および請求の範囲に使用されているように、文脈に明確に別記しないかぎり、単数形は複数形の対照も含むことも注意しなければならない。それゆえ、例えば、側鎖結晶化可能高分子を指すことは、そのような高分子の統計上の混合物を含む。

「PSA複合体」という用語は、感圧接着剤(PSA)の溶媒不含有層への被着剤を有する支持体(例えば、高分子テープ、織布、また紙ラベル)を意味するためにここに使用する。「PSA剥離強さを有する」(およびその文法的な変形)という用語は、PSA複合体が被着剤からの除去に抵抗するが、その被着剤からきれいに除去せしめられる、すなわち、接着剤の残留物を残すことなく除去できることを意味するためにここにここに使用する。

請求の範囲

1. 20° から40℃の範囲の少なくとも1つの温度で感圧接着剤組成物となる感圧接着剤組成物であって、
 - (1) 固体に基づいてp重量%の、高分子感圧接着剤成分、および
 - (2) 固体に基づいてq重量%の、
 - (a) 少なくとも20ジュール/gの融解熱を有し、
 - (b) 前記高分子感圧接着剤成分と親密に混合され、
 - (c) これ自身で測定したときに一次転移点T_mを有し、ここでT_mが好ましくは20° から102° であり、
 - (d) 前記組成物中で測定したときに一次転移点T_aを有し、ここでT_aはT_mより低く、T_m-T_aが好ましくは1から9° であり、
 - (e) 約15,000ダルトン未満の分子量を有する結晶性高分子添加剤からなり、
 ここでpは少なくとも50であり、qは0より大きく50未満であり、0.0044cm (1.75ミル) 厚のポリエステル熱可塑性エラストマー (ハイトレル4056) のフィルムである支持体と人の皮膚である試験表面を使用してIMT U方法により、またはPSTC-1のアベンデージBに明記されているような0.0088cm (1.5ミル) 厚のポリエチレンテレフタレート (マイラー) のフィルムである支持体とステンレススチールである試験表面を用いた
5. 前記添加剤が、結晶化可能部分からなる樹脂を含有する結晶性高分子であり、該結晶化可能部分の重量が好ましくは少なくとも該添加剤の残りの部分の重量の2倍であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
6. 前記添加剤が、16から50の炭素原子、好ましくは16から22の炭素原子を含有する線状脂肪族基を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドおよびメタクリルアミドから選択される少なくとも1つの単量体から誘導された炭化単位からなり、必要に応じてアクリル酸またはブチルアクリレートから誘導された単位からなることを特徴とする請求の範囲第5項記載の組成物。
7. 前記高分子感圧接着剤成分の溶解パラメータ(δ₁) および前記添加剤の溶解パラメータ(δ₂) が、

$$\delta_1 - 0.5 \leq \delta_2 \leq \delta_1 + 1.5$$
 の関係にあることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
8. (A) 撚り性支持体、および
 - (B) 該支持体上に被覆され、請求の範囲第1項から第7項いずれか1項記載の感圧接着剤組成物の、溶解を含まない層からなり、該層が好ましくは0.0013から0.0048 (0.5 から1.8ミル) 厚であることを特徴とするPSA複合体。
9. 医療または外科分野に使用する、包帯、テープ、傷クロージャ、または傷手当て用品であり、100 g/m²

- ISPT方法により試験したときに、前記組成物が、
- (i) (T_a-10)° と(T_a-4)° の間である温度T₁でPSA剥離強さP₁ g/cmを有し、
 - (ii) (T_a+4)° と(T_a+10)° の間である温度T₂でPSA剥離強さP₂ g/cmを有し、ここで100 (P₁-P₂) P₁が少なくとも51であり、好ましくは少なくとも72であり、
- 前記IMT UまたはISPT方法によりそれ自身に試験したときに、前記高分子感圧接着剤成分が前記温度T₁で感圧接着剤であることを特徴とする組成物。
2. pが50から99、好ましくは85から95、最も好ましくは70から80であり、qが1から50、好ましくは5から15、最も好ましくは10から30であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
 3. 前記高分子感圧接着剤成分が、天然ゴム接着剤；ステレン-ブタジエンラテックス接着剤；Aが熱可塑性ポリスチレン末端ブロックを示し、Bがポリイソブレン中間ブロックを示すA-B-Aブロック共重合体型の熱可塑性ゴム；ブチルゴム；ポリイソプレン；アクリル接着剤；ビニルエーテルの重合体と共重合体からなる群より選択されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。
 4. 被覆されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。

- /日より大きな透湿度(MVTR)を有し、前記感圧接着剤組成物が(i) 32-38℃の範囲内の温度で約10⁻³ cm²/日より大きな粘着値を有し、(ii) 40℃まで加熱されたときに、剥離強さが実質的に減少することを特徴とする請求の範囲第8項記載のPSA組成物。
10. PSA複合体が接着している受容体からこのPSA複合体を除去する方法であって、該PSA複合体が、
 - (A) 撚り性支持体、および
 - (B) 該支持体上に被覆され、請求の範囲第1項から第7項いずれか1項記載の感圧接着剤組成物の溶解を含まない層からなり、前記方法が、
 前記PSA複合体をT_aより低い温度からT_aより高い温度に加熱して、これによりPSA剥離強さを減少せしめ、該PSA複合体がT_aより高い温度にある間に該PSA複合体を受容体から除去する各工程からなることを特徴とする方法。

PCT/US93/01153

[illegible]

EPG (3): C08L 31/06, 35/00, 39/00, 47/00, 53/00, 71/02, 73/00,
77/00, 85/02; C06J 123/00, 125/00, 125/04, 125/06,
125/14, 127/00, 127/06, 131/02, 133/00, 133/04,
133/10, 133/14
U.S. CL. 525/231, 404, 408, 433, 479

(51) Int. Cl. ³

C 0 8 L 29/10
C 0 9 J 7/00
7/02
133/00

識別記号

LGZ
JHL
JKE
JDE

庁内整理番号

9457-4 J
6904-4 J
6904-4 J
7442-4 J

FI

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), AU, CA, FI, JP, KR, NO

(72) 発明者 ツギタ、ロス

アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94025 メンロウ パーク スイート 200
ミドルフィールド ロード 545

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)7月13日

【公表番号】特表平6-510548

【公表日】平成6年(1994)11月24日

【年通号数】

【出願番号】特願平4-507054

【国際特許分類第6版】

C09J 151/00 JDH

C08F 8/00 MJB

MJC

212/12 MJY

220/18 MMC

C08L 29/10 LGZ

C09J 7/00 JHL

7/02 JKE

133/00 JDE

【F I】

C09J 151/00 JDH

C08F 8/00 MJB

MJC

212/12 MJY

220/18 MMC

C08L 29/10 LGZ

C09J 7/00 JHL

7/02 JKE

133/00 JDE

って該接着性アセンブリと基体との間の結合力を下げることを、
(B) 該接着性アセンブリを該基体から剥離すること。